



Veröffentlichungsnummer: **0 406 629 A2**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 90111802.6

Int. Cl.<sup>5</sup> **C09B 29/30**

Anmeldetag: 22.06.90

Priorität: 05.07.89 DE 3922065

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.01.91 Patentblatt 91/02

Erfinder: Jäger, Horst, Dr.

Carl-Rumpff-Strasse 37

D-5090 Leverkusen(DE)

Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI

Erfinder: Arlt, Dieter, Prof.Dr.

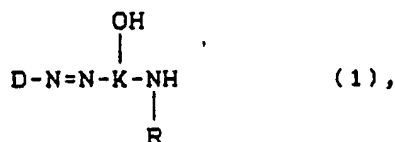
Rybnikerstrasse 2

D-5000 Köln 80(DE)

Anmelder: **BAYER AG**

**Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.**

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Aminoazofarbstoffen der Formel



worin

D den Rest einer Diazokomponente und

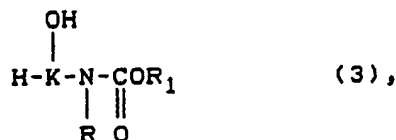
K einen Sulfonaphthylenrest bedeutet und

R für Wasserstoff oder Methyl steht,

ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoverbindung eines Amins der Formel

$\text{D}-\text{NH}_2$  (2)

mit einer Kupplungskomponente der Formel

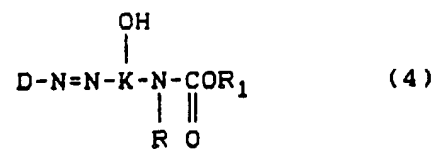


worin

R<sub>1</sub> für gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl steht,

zu einem Farbstoff der Formel

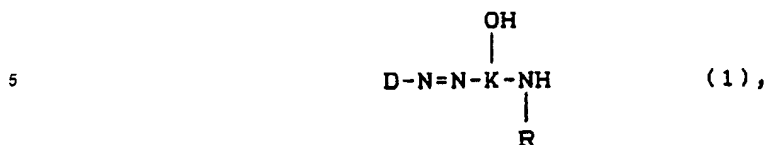
**EP 0 406 629 A2**



vereinigt und daraus durch Verseifen im alkalischen Medium Farbstoffe (1) herstellt.

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AZOFARBSTOFFEN

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminoazofarbstoffen der Formel

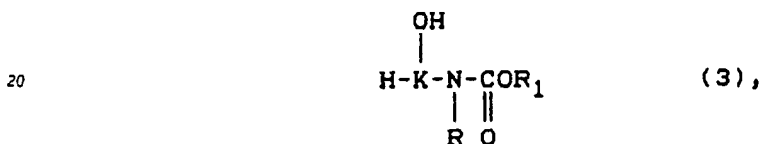


worin

D den Rest einer Diazokomponente und  
K einen Sulfonaphthylrest bedeutet und  
R für Wasserstoff oder Methyl steht,

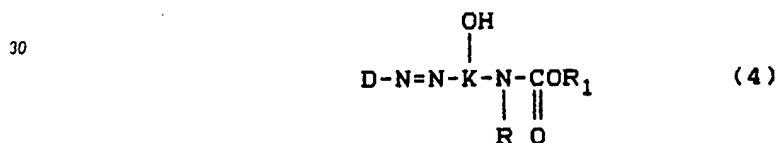
dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoverbindung eines Amins der Formel

$\text{D}-\text{NH}_2$  (2)  
mit einer Kupplungskomponente der Formel



worin

R für gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl steht,  
zu einem Farbstoff der Formel



vereinigt und daraus durch Verseifen im alkalischen Medium Farbstoffe (1) herstellt.

D ist vorzugsweise ein gegebenenfalls substituierter Rest der Benzol-, Naphthalin-, Diphenyl- oder heterocyclischen Reihe.

Beispiele für geeignete Substituenten sind: SO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wobei diese Alkyl- oder Alkoxyreste beispielsweise durch NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, OSO<sub>3</sub>H substituiert sein können, Halogenatome wie F, Cl oder Br, COOH, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, Phenylamino, wobei der Phenylrest beispielsweise durch CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>3</sub>H substituiert sein kann, Phenyl- und Naphthylazo, wobei diese Reste insbesondere durch SO<sub>3</sub>H substituiert sind. Ein bevorzugter Substituent des Restes D ist die Sulfogruppe.

Beispiele für Amine (2) sind folgende:

- 1-Amino-benzol-2-sulfonsäure,
- 1-Amino-benzol-3-sulfonsäure,
- 1-Amino-benzol-4-sulfonsäure,
- 1-Amino-benzol-2,5-disulfonsäure,
- 1-Amino-benzol-2,4-disulfonsäure,
- 1-Amino-4-chlor-benzol-2-sulfonsäure,
- 1-Amino-4-methoxy-benzol-2-sulfonsäure,
- 1-Amino-4-methyl-benzol-2-sulfonsäure,
- 1-Amino-methyl-benzol-2,5-disulfonsäure,
- 1-Amino-4-methoxy-benzol-2,5-disulfonsäure,
- 1-Amino-2-carboxy-benzol-4-sulfonsäure,

- 1-Amino-2-carboxy-benzol,
- 1-Amino-4-nitro-benzol-2-sulfonsäure,
- 1-Amino-4-(4'-sulfo-phenylamino)-benzol-2-sulfonsäure,
- 1-Amino-4-phenylamino-benzol-2-sulfonsäure,
- 5 1-Amino-2-sulfo-benzol-<4 azo 1>-4-sulfo-benzol,
- 1-Amino-2-sulfo-benzol-<4 azo 1>-3-sulfo-benzol,
- 1-Amino-2-sulfo-benzol-<4 azo 1>-2-sulfo-benzol,
- 1-Amino-2-sulfo-benzol-<4 azo 1>-2,5-disulfo-benzol,
- 1-Amino-2-carboxy-benzol-<4 azo 1>-4-sulfo-benzol,
- 10 1-Amino-2-sulfo-benzol-<4 azo 2>-3,6-disulfonaphthalin,
- 1-Amino-2-sulfo-benzol-<4 azo 2>-4,8-disulfonaphthalin,
- 1-Amino-2-sulfo-benzol-<4 azo 2>-3,6,8-disulfonaphthalin,
- 1-Amino-benzol-<4 azo 1>-4-sulfo-benzol,
- 1-Amino-benzol-<4 azo 2>-4,8-disulfo-naphthalin,
- 15 1-Amino-2-sulfo-benzol-<4 azo 2>-6,8-disulfonaphthalin,
- 1-Amino-2-carboxy-benzol-<4 azo 1>-4-sulfo-benzol,
- 2-Amino-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
- 2-Amino-naphthalin-6,8-disulfonsäure,
- 2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure,
- 20 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure,
- 2-Amino-naphthalin-3,6,8-disulfonsäure,
- 2-Amino-naphthalin-4,6,8-disulfonsäure,
- 1-Amino-naphthalin-4,6-disulfonsäure,
- 1-Amino-naphthalin-4,7-disulfonsäure,
- 25 2-Amino-naphthalin-2,4-disulfonsäure,
- 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure,
- 2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonsäure,
- 2-Amino-naphthalin-1,5,7-trisulfonsäure,
- 4-Amino-diphenyl-3-sulfonsäure,
- 30 4-Amino-diphenyl-3,4'-disulfonsäure,
- 2-(4'-Amino-3'-sulfo-phenyl)-1', 2', 4,5-naphthotriazol-5',7'-disulfonsäure,
- 2-(4'-Amino-3'-carboxy-phenyl)-1', 2', 4,5-naphthotriazol-5',7'-disulfonsäure,
- 2-Amino-benzthiazol-6-sulfonsäure,
- 2-Amino-benzthiazol-7-sulfonsäure,
- 35 2-(4'-Amino-3'-sulfo-phenyl)-6-methyl-benzothiazol-7-sulfonsäure.

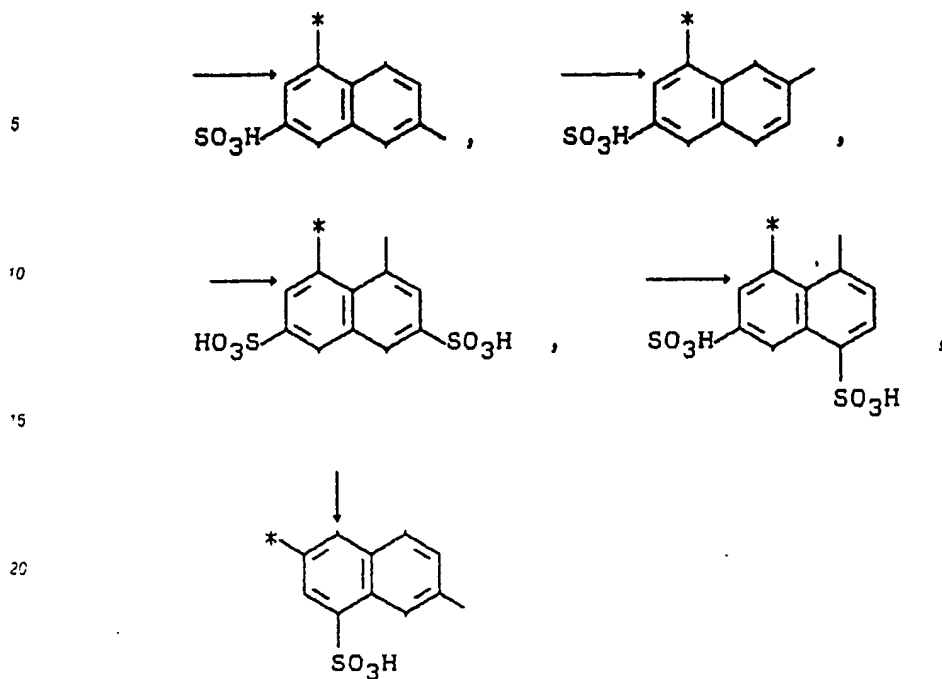
Als Beispiele für Sulfonaphthylreste K seien folgende aufgeführt:

40

45

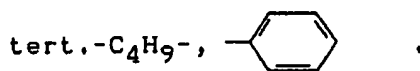
50

55

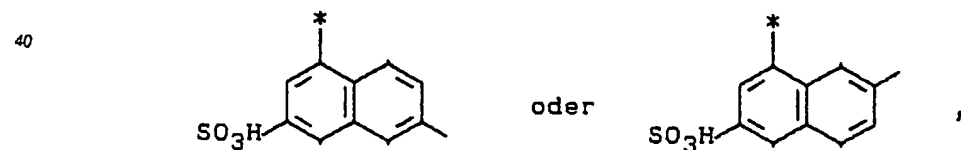


25 (Die OH-Gruppe steht an der mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Bindung. Der Pfeil bezeichnet die Kupplungsstelle, die NHR-Gruppe, beziehungsweise NRCOOR-Gruppe ist über die freie Bindung gebunden.)

Für R<sub>1</sub> kommen folgende Reste infrage:  
 30 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.



Im Rahmen der Formel (1) sind Farbstoffe bevorzugt, in denen D für einen sulfogruppenhaltigen Rest der Benzol-, Naphthalin- oder Benzol-azo-Benzol-Reihe. K für

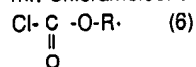


R für Wasserstoff und R<sub>1</sub> für Methyl oder Ethyl steht.

Die Kupplungskomponenten (3) erhält man durch Acylierung von Aminohydroxynaphthalinsulfosäuren der Formel



mit Chlörämeisensäureestern der Formel



Diese Stufe wird vorzugsweise im Wasser bei Temperaturen von 0° - 20° C und im pH-Bereich von 3-7 vorzugsweise 5-6 ausgeführt, wobei die bei der Acylierung freiwerdende Salzsäure durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkali-hydroxyden-, -carbonaten, -hydrogencarbonaten oder -phosphaten neutralisiert wird.

Die Amine (2) werden nach den aus der Literatur bekannten Verfahren diazotiert.

Die Kupplung der diazotierten Amine (2) mit den Kupplungskomponenten (3) wird vorzugsweise in Wasser bei Temperaturen zwischen 0° und 50° C und im pH-Bereich von 4-7, durchgeführt, wobei die bei der Kupplung freiwerdende Säure durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, -carbonaten, -hydrogencarbonaten oder -phosphaten abgefangen wird.

Die Verseifung der Acylaminoazofarbstoffe (4) zu den Aminoazofarbstoffen (1) erfolgt durch Erhitzen der wäßrigen Lösungen in Gegenwart von Alkalien bei 70° - 100° C, insbesondere 80° - 90° C. Der Gehalt an Alkali liegt bei 1 bis 2 mol pro Liter Farbstofflösung. Vorzugsweise verwendet man als Alkali Lithium-, Natrium- oder Kalium-hydroxid.

Die Farbstoffe der Formel (1) sind beispielsweise wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen, insbesondere solchen der Monofluortriazin- oder Fluorpyrimidinreihe.

Bei den Temperaturangaben in den Beispielen handelt es sich um °C. Die Formeln der wasserlöslichen Farbstoffe in der Beschreibung und in den Beispielen sind die der freien Säuren. Isoliert und angewandt werden die Farbstoffe im allgemeinen in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze.

#### Beispiel

25

#### A. Acylierung

1,0 mol 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure(I-Säure) werden in 3 l Eiswasser angerührt. Bei 0° - 5° C läßt man in einer Stunde 1,1 mol Chlorameisensäureethylester zutropfen, wobei man die freiwerdende Salzsäure durch Eintropfen von 20%iger Sodalösung so neutralisiert, daß der pH-Wert im Bereich von 5-6 liegt. Die I-Säure geht während der Acylierung in Lösung. Der Gehalt an diazotierbarem Amin liegt unter 2%, der Kupplungswert zwischen 95 und 98%.

#### 35 B. Diazotierung

1,0 mol 1-Amino-2-sulfo-benzol-4-azo-1'-4-sulfo-benzol werden in 2,5 l Wasser verrührt und mit 140 ml 30%iger Salzsäure versetzt. Man kühlt auf 5° - 10° C ab und läßt dann in einer Stunde 231 ml 30%ige Natriumnitritlösung unter die Oberfläche einlaufen. Die Diazotierung ist nach halbstündigem Rühren beendet. Der geringe Überschuß an Nitrit wird durch Zusatz von wenig Amidosulfonsäure zerstört.

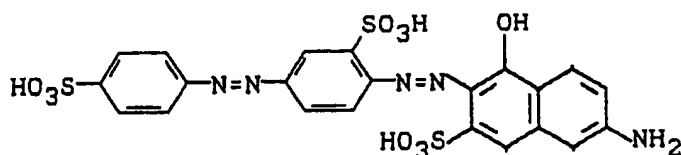
#### C. Kupplung

Die nach B erhaltene hellbraune dickflüssige Suspension wird dann in einer Stunde zu der nach A erhaltenen Lösung der Kupplungskomponente bei 30° - 35° C gegeben, wobei man gleichzeitig 20%ige Sodalösung zutropft um den pH-Wert zwischen 5 und 5,5 zu halten. Nach halbstündigem Nachrühren ist die Kupplung beendet. Der Farbstoff ist zum Teil ausgefallen.

50

#### D. Verseifung

Zu der nach C erhaltenen Suspension wird soviel konzentrierte Natronlauge zugesetzt, daß eine ca. 2n-Natronlauge vorliegt. Man erwärmt eine Stunde auf 85° C, wobei die Ethoxycarbonylgruppe abgespalten wird. Der Farbstoff liegt in Lösung vor. Zur Isolierung stellt man den pH-Wert auf 9,5 und salzt durch Einstreuen von acht Volumenprozent Kaliumchlorid aus. Der Farbstoff wird durch Absaugen isoliert. In Form der freien Säure entspricht er der Formel:



Der Farbstoff ist in Form dieser wäßrigen Paste für die Weiterverarbeitung - beispielsweise für die Herstellung eines Reaktivfarbstoffs - geeignet.

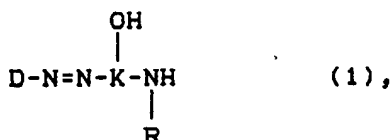
Nach den Angaben dieses Beispiels erhält man weitere Farbstoffe in hoher Ausbeute und Reinheit, wenn anstelle der bei B verwendeten Diazokomponente die nachfolgend genannten verwendet werden:

- 1-Amino-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-benzol-2.5-disulfonsäure
- 1-Amino-4-methoxy-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-4-methoxy-benzol-2.5-disulfonsäure
- 1-Amino-4-methyl-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-4-methyl-benzol-2.5-disulfonsäure
- 1-Amino-benzol-2.4-disulfonsäure
- 2-Amino-naphthalin-2-sulfonsäure
- 2-Amino-naphthalin-1.5-disulfonsäure
- 2-Amino-naphthalin-1.5.7-trisulfonsäure
- 2-Amino-naphthalin-3.6-disulfonsäure
- 2-Amino-naphthalin-3.6.8-trisulfonsäure
- 1-Amino-benzol<4 azo 1>4-sulfo-benzol
- 1-Amino-2-sulfo-benzol<4 azo 2>4.8-disulfonaphthalin
- 1-Amino-2-carboxy-benzol<4 azo 1>4-sulfo-benzol
- 1-Amino-2-sulfo-benzol<4 azo 1>2.5-disulfo-benzol.

Weitere Farbstoffe erhält man in hoher Ausbeute und Reinheit wenn man anstelle der bei A verwendeten I-Säure 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure ( $\gamma$ -Säure) einsetzt und die bei B genannten Diazokomponenten verwendet.

### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminoazofarbstoffen der Formel

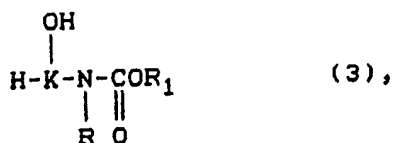


worin

D den Rest einer Diazokomponente und  
K einen Sulfonaphthylrest bedeutet und  
R für Wasserstoff oder Methyl steht,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoverbindung eines Amins der Formel

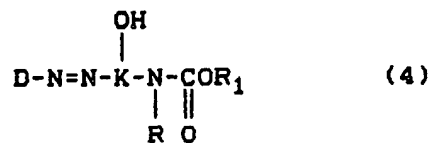
D-NH<sub>2</sub> (2)

mit einer Kupplungskomponente der Formel



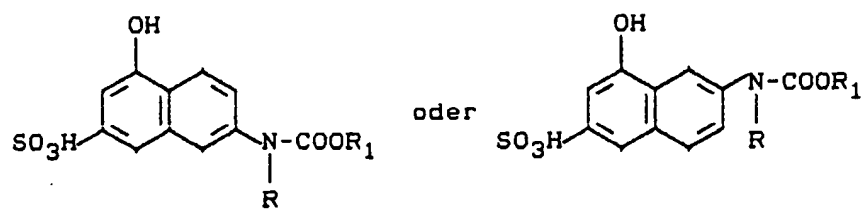
worin

R<sub>1</sub> für gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl steht,  
zu einem Farbstoff der Formel



vereinigt und daraus durch Verseifen im alkalischen Medium Farbstoffe (1) herstellt.

2. Verfahren nach Beispiel 1 dadurch gekennzeichnet, daß man Amine D-NH<sub>2</sub> mit D = sulfogruppenhaltiger Rest der Benzol-, Naphthalin- oder Benzol-azo-benzol-Reihe und Kupplungskomponenten der Formel



verwendet.